

# ANTIDAZZLE REFLECTION PREVENTING FILM AND PICTURE DISPLAY DEVICE

**Publication number:** JP2002202402 (A)

**Publication date:** 2002-07-19

**Inventor(s):** NAKAMURA KAZUHIRO; MATSUNAGA TADAHIRO +

**Applicant(s):** FUJI PHOTO FILM CO LTD +

**Classification:**

- **International:** G02B5/02; B05D1/36; B05D7/04; B32B7/02; G02B1/11; G02B5/30; G09F9/00; G02F1/1335; G02B5/02; B05D1/36; B05D7/04; B32B7/02; G02B1/10; G02B5/30; G09F9/00; G02F1/13; (IPC1-7): G02B1/11; B05D1/36; B05D7/04; B32B7/02; G02B5/02; G02B5/30; G09F9/00

- **European:** G02B1/11

**Application number:** JP20010278503 20010913

**Priority number(s):** JP20010278503 20010913; JP20000332732 20001031

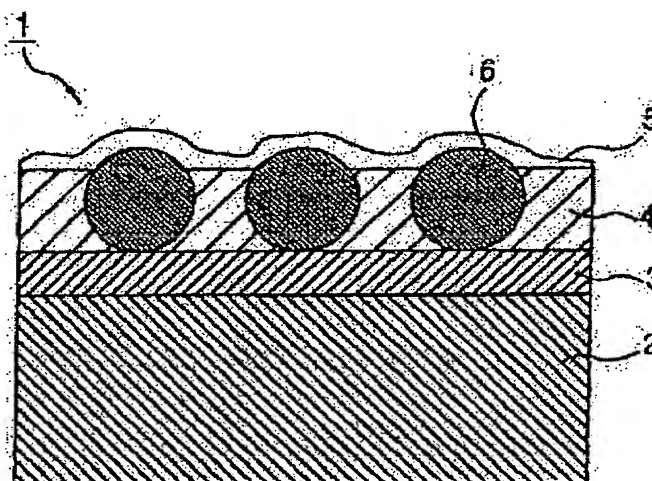
**Also published as:**

 US2002085284 (A1)

 US6731363 (B2)

## Abstract of JP 2002202402 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antidazzle reflection preventing film which satisfies antidazzle performance in the case of being loaded onto a picture display device, especially onto a high definition liquid crystal display device and, at the same time, satisfies various kinds of performance such as a reflection preventing property, an antifouling property, scratch resistance, clearness of a transmitted image, etc., and further is obtained at a low cost with totally wet application and to provide a liquid crystal display device excellent in contrast, visibility and clearness of a picture. **SOLUTION:** The antidazzle reflection preventing film is provided with a low refractive index layer on a transparent supporting body and an antidazzle layer between the transparent supporting body and the low refractive index layer where surface energy of the antidazzle layer is 25-70 mN × m-1.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-202402

(P2002-202402A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 1/11		B 0 5 D 1/36	Z 2 H 0 4 2
B 0 5 D 1/36			2 H 0 4 9
		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	G 0 2 B 5/02	Z A B B 4 D 0 7 5
G 0 2 B 5/02	Z A B		4 F 1 0 0
		5/30	
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-278503(P2001-278503)

(22) 出願日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(31) 優先権主張番号 特願2000-332732(P2000-332732)

(32) 優先日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 和浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 松永 直裕

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防眩性反射防止フィルムおよび画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 画像表示装置、特に高精細液晶表示装置に搭載したときのぎらつき防止性能と、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能とを同時に満足し、しかもオールウェット塗布により低コストで得られる防眩性反射防止フィルム、およびコントラスト、視認性および画像の鮮明性等に優れた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に低屈折率層および該透明支持体と該低屈折率層の間に防眩層を有し、該防眩層の表面エネルギーが  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  である防眩性反射防止フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に少なくとも 1 層の低屈折率層および該透明支持体と該低屈折率層の間に防眩層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、該防眩層の表面エネルギーが  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項 2】 該防眩層の表面エネルギーが、 $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 3】 該防眩層の内部散乱に起因するヘイズ値が  $1 \sim 60\%$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 4】 該防眩層の表面散乱に起因するヘイズ値が  $1 \sim 20\%$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 5】 防眩層が、透明バインダ組成物と光散乱効果を有するマツ粒子とから構成され、且つ該透明バインダ組成物と該マツ粒子の屈折率差が  $0.02 \sim 0.2$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 6】 防眩層が、フッ素系界面活性剤および／またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 7】 防眩層が X 線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比である  $F/C$  が  $0.40$  以下、および／またはシリコン原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比である  $Si/C$  が  $0.30$  以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 8】 低屈折率層を形成するための塗布組成物に用いられる塗布溶剤の  $50 \sim 100$  質量%を、 $1$  気圧において  $100^\circ\text{C}$  以下の沸点を有する溶剤が占めることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 9】 低屈折率層が、(i) 熱硬化性または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物から、あるいは (ii) 該硬化物と珪素の酸化物超微粒子とから主としてなり、且つ低屈折率層の屈折率が  $1.45$  以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 10】 防眩層の透明バインダ組成物が、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、およびアンチモンのうちより選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物超微粒子と 3 官能以上の (メタ) アクリレートモノマーとの混合物の熱または電離放射線硬化物とから主としてなり、且つ透明バインダ組成物の屈折率が  $1.57 \sim 2.00$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 11】 透明バインダ組成物が、ジルコニウムの酸化物超微粒子およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物を含有する組成物の紫外線硬化物であることを特徴とする請求項 10 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 12】 防眩層に含有される光散乱効果を有するマツ粒子が樹脂粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 13】 防眩層に含有されるマツ粒子としての樹脂粒子が、架橋ポリスチレンであることを特徴とする請求項 12 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 14】 透明支持体が、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整されたトリアセチルセルロースドープを、単層流延方法および複数層共流延方法のいずれかの方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 15】 トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調整されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする請求項 14 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 16】 請求項 14 または 15 に記載の防眩性反射防止フィルムを偏光板における偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 17】 請求項 16 の偏光板において、2 枚の保護フィルムのうちの記防眩性反射防止フィルムではない方の保護フィルムが保護フィルムを兼ねる透明支持体上に光学異方層を有する構成をとり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする偏光板。

【請求項 18】 請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは請求項 16 あるいは 17 に記載の偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防眩性を有する反射防止フィルムおよびそれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射防止フィルムは、一般に、液晶表示

装置（LCD）、CRT、PDP等の画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される

【0003】しかしながら、透明支持体上にハードコート層と低屈折率層のみを有する反射防止フィルムにおいては、反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならない、トリアセチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのUV硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルムで、波長450nm～650nmの光の平均反射率を1.6%以下にするためには屈折率を1.40以下にしなければならない。屈折率1.40以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。従って、十分な耐傷性を有するためには1.43以上の屈折率を有する化合物が必要であった。

【0004】特開平7-287102号公報においては、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は、支持体との屈折率差が大きいためフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう。また、特開平7-333404号公報においては、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れた防眩性反射防止膜が記載されているが、CVDによる酸化珪素膜が必須であるため、塗布組成物を塗布して膜を形成するウェット塗布と比較して生産性に劣る。さらに、このようにして得られた防眩性反射防止膜の反射防止性は、満足のいくものではなかった。

【0005】近年、液晶表示装置の高精細化が進み、液晶セルの画素ピッチが防眩層の表面凹凸の周期に近づくにつれて、表示状態での輝度ムラが強くなり、結果としてギラツキ感が発生するという問題が生じるようになった。この問題に対して、例えばバインダとマット粒子とから構成される防眩層のマット粒子量を増加することで表面凹凸周期を小さくすればギラツキは良化するが、同時に外光の表面散乱が強くなり、明室化、黒表示での正面輝度が上昇してしまい、正面コントラストが低下する。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画像表示装置、特に高精細液晶表示装置に搭載したときのぎらつき防止性能と、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能とを同時に満足し、しかもオールウェット塗布により低コストで得られる防眩性反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、コントラスト、視認性および画像の鮮明性等に優れた液

晶表示装置を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下のよう達成された。

1. 透明支持体上に少なくとも1層の低屈折率層および該透明支持体と該低屈折率層の間に防眩層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、該防眩層の表面エネルギーが $25\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\sim 70\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。
2. 該防眩層の表面エネルギーが、 $35\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\sim 70\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であることを特徴とする上記1に記載の防眩性反射防止フィルム。
3. 該防眩層の内部散乱に起因するヘイズ値が1～60%であることを特徴とする上記1または2に記載の防眩性反射防止フィルム。
4. 該防眩層の表面散乱に起因するヘイズ値が1～20%であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
5. 防眩層が、透明バインダ組成物と光散乱効果を有するマット粒子とから構成され、且つ該透明バインダ組成物と該マット粒子の屈折率差が0.02～0.2であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
6. 防眩層が、フッ素系界面活性剤および／またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
7. 防眩層がX線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるF/Cが0.40以下、および／またはシリコン原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるSi/Cが0.30以下であることを特徴とする上記6に記載の防眩性反射防止フィルム。
8. 低屈折率層を形成するための塗布組成物に用いられる塗布溶剤の50～100質量%を、1気圧において100℃以下の沸点を有する溶剤が占めることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
9. 低屈折率層が、(i)熱硬化性または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物から、あるいは(ii)該硬化物と珪素の酸化珪素超微粒子とから主としてなり、且つ低屈折率層の屈折率が1.45以下であることを特徴とする上記8に記載の防眩性反射防止フィルム。
10. 防眩層の透明バインダ組成物が、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、およびアンチモンのうちより選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物超微粒子と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとの混合物の熱または電離放射線硬化物とから主としてなり、且つ透明バインダ組成物の屈折率が1.57～2.00の範囲にあることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

11. 透明バインダ組成物が、ジルコニウムの酸化物超微粒子およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物を含有する組成物の紫外線硬化物であることを特徴とする上記10に記載の防眩性反射防止フィルム。

12. 防眩層に含有される光散乱効果を有するマット粒子が樹脂粒子であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

13. 防眩層に含有されるマット粒子としての樹脂粒子が、架橋ポリスチレンであることを特徴とする上記12に記載の防眩性反射防止フィルム。

14. 透明支持体が、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整されたトリアセチルセルロースドープを、単層流延方法および複数層共流延方法のいずれかの方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする上記1～13のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

15. トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解すること20で調整されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする上記14に記載の防眩性反射防止フィルム。

16. 上記14または15に記載の防眩性反射防止フィルムを偏光板における偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

17. 上記16の偏光板において、2枚の保護フィルムのうちの記防眩性反射防止フィルムではない方の保護フィルムが保護フィルムを兼ねる透明支持体上に光学異方層を有する構成をとり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする偏光板。

18. 上記1～15のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは上記16あるいは17に記載の偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の防眩性反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

【0009】図1には、本発明の防眩性反射防止フィルムの一態様が模式的に概略断面図として示されている。この態様において、防眩性反射防止フィルム1は、トリアセチルセルロースからなる透明支持体2、ハードコート層3、防眩層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。防眩層4には、マット粒子6が分散してい

る。防眩層4の透明バインダ組成物の屈折率は1.57～2.00であり、低屈折率層5の屈折率は1.38～1.49である。

【0010】本発明の防眩性反射防止フィルムに用いる透明支持体としては、単層または複数の層からなるトリアセチルセルロースフィルムを用いる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平7-11055号公報等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、特開昭61-94725号公報、特公昭62-43846号公報等で開示されている、いわゆる共流延法により作成される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

【0011】上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、技術的には、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素は問題なく使用できるが、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。ここで、「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満、好ましくは2質量%未満であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、後述するような特殊な溶解法が必須となる。

【0012】第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は-100～-10℃（好ましくは-80～-10℃、さらに好ましくは-50～-20℃、最も好ましくは-50～-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0～200℃、好ましくは0～150℃、

さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

【0013】第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（－10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加される。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、0.2～30MPaの加圧下で、70～240℃、好ましくは80～220℃、更に好ましく100～200℃、最も好ましくは100～190℃に加熱される。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、－10～50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。

【0014】本発明の防眩性反射防止フィルムでは、ハードコート層を必要に応じてフィルムの耐傷性向上の目的で透明支持体と防眩層の間に塗工してもよい。ハードコート層に用いる化合物は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0015】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジエンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,3,5-シクロヘキサントリオールトリメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンの誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチ

ルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。これらのなかでも、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物が特に好ましく用いられ、市販されている。

【0016】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤その他添加剤と共に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線または熱による重合反応により硬化させる必要がある。

【0017】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシ基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーまたは材料として利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。即ち、架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は塗布後、熱などによって架橋させる必要がある。

【0018】本発明の防眩層を形成する透明バインダ組成物の素材の屈折率は、好ましくは1.57～2.00であり、より好ましくは1.60～1.80である。低屈折率層を形成する素材の屈折率は好ましくは1.38～1.49である。透明支持体として好ましく用いられるトリアセチルセルロースの屈折率は1.48である。防眩層を形成する透明バインダ組成物の屈折率が小さすぎると反射防止性が低下する。さらにこれが大きすぎると、反射防止フィルムの反射光の色味が強くなり好ましくない。また、反射防止性は、低屈折率層の屈折率が1.38～1.49の間では低いほど良好になるが、反射光の色味が強くなる。

【0019】本発明の防眩性反射防止フィルムの防眩層のヘイズ値は、内分散乱に起因するヘイズ値が0～60%、好ましくは1～60%、表面散乱に起因するヘイズ値が1～20%であることが好ましい。ここで、内部散乱に起因するヘイズとは、該防眩層を形成する透明バインダ組成物をオーバーコートして表面を平滑化したときに測定されるヘイズ値である。内部散乱は、（イ）防眩層を形成する透明バインダ組成物の屈折率と、（ロ）表面凹凸を形成するための層厚以上の粒子径を有するマツト粒子および／または表面凹凸には寄与しない層厚未満



の粒子径を有する微粒子の屈折率と、の屈折率差を 0.02~0.2 とすることで、付与することができる。このような内部散乱性を付与することで、画像形成装置に適用した際に表面凹凸がレンズとして作用し、画素を拡大することによって発生するいわゆるギラツキを大幅に緩和することができる。また、特に液晶表示装置に適用する際には、後述するような位相差補償フィルムと併せて用いることで、上下左右全ての方向で視野角の広がった表示装置を得ることができ、特に好ましい。内部散乱に起因するヘイズ値が 1% 以上が特にギラツキ改良の点で好ましく、60% を超えると透過率が低下する。

【0020】表面散乱は、防眩性を付与するために特定の周期の表面凹凸を形成することで必然的に発生するものであり、1% 未満では防眩性を付与できず、20% を超えると後方散乱が大きくなりすぎて、明室においてフィルムの白化が許容外となり、例えば液晶表示装置に実装した場合には、1% 未満では背景の写りこみがひどく、20% を超えるとコントラストの低下を引き起こす。

【0021】防眩層を形成する化合物は、上記ハードコート層を形成する素材に加えて、高屈折率を有するモノマーまたは高屈折率を有する金属酸化物超微粒子を含む。高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子としては、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる粒径 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下の微粒子が挙げられる。微粒子の具体例として、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、ITO 等が挙げられ、これらの中でも、特に  $ZrO_2$  が好ましく用いられる。金属酸化物超微粒子の添加量は、透明バインダ組成物の全質量の 10~90 質量%であることが好ましく、20~80 質量%であると更に好ましく、この配合比を調節することで、後述するマット粒子との屈折率差を自由に制御できる。

【0022】防眩層には、上記のとおり、防眩性付与とハードコート層の干渉による反射率悪化防止および色むら防止の目的でマット粒子が含まれる。このマット粒子は透明であることが好ましい。マット粒子の平均粒径は、コールター法による個数平均粒径で 1.0~5.0  $\mu m$  が好ましく、1.7~3.5  $\mu m$  がより好ましい。平均粒径が 1.0  $\mu m$  未満であると防眩性が不足し、5.0  $\mu m$  を超えると透過像鮮明性が悪化する。マット粒子として、無機化合物粒子または樹脂粒子が用いられ、例えば、不定形シリカ粒子、 $TiO_2$  粒子、 $Al_2O_3$  粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子等の架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、

ベンゾグアナミン樹脂粒子、架橋シロキサン粒子などが好ましく用いられる。製造時における、防眩ハードコート層塗布液中の粒子の良好な分散安定性(バインダーとの親和性がよい)や良好な沈降安定性(比重が小さい)などの点から、樹脂粒子がより好ましく、架橋スチレン粒子が特に好ましい。また、マット粒子の形状としては、球形、不定形、のいずれも使用できるが、安定な防眩性を得るためには球形が好ましい。異なる 2 種以上の粒子を併用して用いてもよい。

【0023】さらに、防眩層または他の層に、防眩性には寄与しないが、内部散乱を付与するために上記微粒子よりも粒子径の小さい微粒子を同時に含んでもよい。この内部散乱付与を目的とした微粒子の粒子径は、コールター法による個数平均粒径で、0.1  $\mu m$  以上 1.0  $\mu m$  未満が好ましい。

【0024】本発明の防眩層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有してもよい。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の防眩性反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、スリーエム社製のフロラード FC-431 等のパーフルオロアルキルスルホン酸アミド基含有ノニオン、大日本インキ社製のメガファック F-171、F-172、F-173、F-176 PF 等のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー等が挙げられる。シリコン系の界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマー等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0025】しかしながら、上記のような界面活性剤を使用することにより、防眩層表面に F 原子を含有する官能基および/または Si 原子を有する官能基が偏析することにより防眩層の表面エネルギーが低下し、上記防眩層上に低屈折率層をオーバーコートしたときに反射防止性能が悪化する問題が生じる。これは低屈折率層を形成するために用いられる塗布組成物の濡れ性が悪化するために低屈折率層の膜厚の目視では検知できない微小なムラが悪化するためと推定される。このような問題を解決するためには、フッ素系および/またはシリコン系の界面活性剤の構造と添加量を調整することにより、あるいは一切添加しないことにより、防眩層の表面エネルギーを 25 mN・m<sup>-1</sup>~70 mN・m<sup>-1</sup>、好ましくは 35 mN・m<sup>-1</sup>~70 mN・m<sup>-1</sup>、更に好ましくは 40 mN・m<sup>-1</sup>~70 mN・m<sup>-1</sup> に制御することが効果的であること、さらに後述するように低屈折率層を形成するための塗布組成物に用いられる塗布溶剤の 50~100 質量%を、1 気圧において 100℃ 以下の沸点を有する溶

剤が占めることが効果的であることがわかった。また、上記のような表面エネルギーを実現するためには、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるF/Cが0.40以下であることおよびシリコン原子由来のピークと炭素原子由

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad \dots \text{数式 (I)}$$

式中、mは正の奇数（一般に1）であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚（nm）である。また、 $\lambda$ は設定波長であり、500～550（nm）の範囲である。なお、上記数式（I）を満

たすとは、上記波長の範囲において数式（I）を満たすm（正の奇数、通常1である）が存在することを意味する。

【0027】低屈折率層には、熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物が用いられる。該硬化物の動摩擦係数は、好ましくは0.03～0.15、水に対する接触角は好ましくは90～120度である。該硬化性の含フッ素樹脂としては、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられる。含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特

開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報に記載されている。

【0028】また、上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチ

\* 来のピークの比である $S_i/C$ が0.30以下であることの少なくともいずれかを充足することが好ましい。

【0026】本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層は、下記数式（I）を満足することが好ましい。

ル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0029】低屈折率層の形成に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するために珪素の酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。反射防止性の観点からは、屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率と珪素の酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。珪素の酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布組成物に添加しても、市販の各種シリカ粉体を有機溶剤に分散して使用してもよい。

【0030】本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層形成用の塗布組成物は、該組成物に用いられる塗布溶剤の50～100質量%を1気圧において100℃以下の沸点を有する溶剤が占めることが好ましい。通常、低屈折率層形成用の塗布組成物を防眩層上に塗布した後、溶剤の乾燥過程において、防眩層表面の凹凸に沿って塗布液の流動が起こり、目視では検知できない微小面積での膜厚ムラが発生する。この低屈折率層の膜厚ムラにより、反射率はシミュレーションで予測される値よりも高くなってしまう。塗布溶剤の乾燥速度が遅くなるにつれてこのムラは大きくなり、従って反射率も高くなり、ある程度まで乾燥が遅くなると、目視でも検知可能な微小な点状の塗布ムラとなる。そこで、本発明の低屈折率層用の塗布組成物では、上記の溶剤組成が好ましい。1気圧において100℃以下の沸点を有する溶剤が占める割合が、50質量%未満では反射率の上昇が許容外のレベルとなり、好ましくない。一方、1気圧において沸点が100℃を越える溶剤を、該溶剤が0.1以上50%未満占めるように、用いることにより、乾燥ムラや膜の白化を防止することができる。反射率上昇防止の観点をも考慮すると、該溶剤が0.1～5質量%を占めるように用いることがより好ましい。

【0031】低屈折率層用の塗布組成物に用いる沸点が100℃以下の塗布溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸メチ



ル等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ等のエーテルアルコール系溶剤、エタノール、メタノール等のアルコール系溶剤等の中から、塗布組成物に含まれる固形分の溶解性の高いものが好ましく用いられ、特にメチルエチルケトンが好ましく用いられる。全塗布溶剤の50質量%未満占めるような添加量で用いられる沸点が100℃を越える塗布溶剤としては、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール系溶剤等が用いられ、特にシクロヘキサノンが好ましく用いられる。塗布面状に問題が無ければ、添加しなくてもよい。

【0032】反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアースプレーコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）により、塗布により形成することができる。二層以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0033】本発明の防眩性反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の防眩性反射防止膜は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して最表層として適用される。偏光板は、偏光層（偏光子）およびその両側に配置された二枚の保護フィルムからなり、液晶表示装置に用いられる。このような偏光板において上記の防眩性反射防止フィルムを一方面の保護フィルムそのものとして用いることができる。他方の保護フィルムは、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光層の保護フィルムとして用いるためには、接着性の観点から、保護フィルムをけん化処理する必要がある。本発明の防眩性反射防止フィルムはけん化耐性があるため、保護フィルムに張り合わせる直前にけん化処理することができる。けん化処理は、トリアセチルセルロースフィルムに直接行っても、ハードコート層を形成した後、あるいは防眩層を形成した後に行ってもよいが、生産性の観点から、全層を形成した後に、偏光板を製造する段階で行うのが好ましい。

【0034】本発明においては本発明の防眩性反射フィ

ルムを偏光層（偏光子）の一方側の保護フィルムとし、逆側の保護フィルムが、透明保護フィルムを兼ねる透明支持体上に液晶性化合物からなる光学異方層を有する構成となる偏光板が好ましい。光学異方性層は、透明支持体（ポリマーフィルム）上に円盤状化合物（ディスコティック化合物）、もしくは棒状液晶化合物を含む層として形成されていてもよい。本発明においては液晶性化合物がディスコティック化合物であることが好ましい。光学異方性層は、円盤状化合物（もしくは棒状液晶化合物）を配向させ、その配向状態を固定することにより形成することが好ましい。円盤状化合物は、一般に大きな複屈折率を有する。また、円盤状化合物には、多様な配向形態がある。従って、円盤状化合物を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学異方性層とすることができる。本発明においては、光学異方層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層で、そのディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対し傾いており、かつ、ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面のなす角度が光学異方層の深さ方向において変化しているものであることがより好ましい。これら透明支持体上にディスコティック構造単位を有する化合物を用いた光学異方層については、特開平6-214116号公報、米国特許5,583,679号、同5,646,703号、西独特許3,911,620A1号の各明細書に記載がある。液晶表示装置に用いる場合には、TN、STN、OCB、IPS、MVA、PDLC等の透過型、TN、STN、HAN（反射OCB）、PDL C等の半透過型、反射型等、あらゆる液晶セルに好ましく用いることができる。

【0035】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0036】

【実施例】（トリアセチルセルロースドープAの調整）トリアセチルセルロース17.4質量部、トリフェニルフォスフェート2.6質量部、ジクロロメタン66質量部、メタノール5.8質量部、ノルマルブタノール8.2質量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープAを調整した。

【0037】（トリアセチルセルロースドープBの調整）トリアセチルセルロース24質量部、トリフェニルフォスフェート4質量部、ジクロロメタン66質量部、メタノール6質量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープBを調整した。

【0038】（トリアセチルセルロースドープCの調整）トリアセチルセルロース20質量部、酢酸メチル48質量部、シクロヘキサノン20質量部、メタノール5質量部、エタノール5質量部、トリフェニルフォスフェ

ート／ビフェニルジフェニルフォスフェート（質量比：1／2）2質量部、シリカ（粒径20nm）0.1質量部、2,4-ビス（*n*-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニノ）-1,3,5-トリアジン0.2質量部を添加、攪拌して得られて不均一なゲル状溶液を、-70℃にて6時間冷却した後、50℃に加温し攪拌してドープCを調整した。

【0039】（トリアセチルセルロースドープDの調整）上記トリアセチルセルロースドープCと同様にして得られた不均一なゲル状溶液を、ステンレス製密閉容器にて1MPaの加圧下、180℃で5分間加熱した後、50℃の水浴中に容器ごと投入し冷却し、トリアセチルセルロースドープDを調整した。

【0040】（防眩層用塗布液Aの調製）ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）91g、粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液（デソライトZ-7041、JSR（株）製）218gを、52gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46重量%の混合溶剤に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバファインケミカルズ（株）製）10gを加え、攪拌溶解した後に、含フッ素オリゴマーを20重量パーセント含有するメチルエチルケトン溶液からなるフッ素系界面活性剤（メガファックF-176PF、大日本インキ（株）製）0.93gを添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に個数平均粒径1.99μm、粒径の標準偏差0.32μm（個数平均粒径の16%）の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200HS、綜研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46重量%の混合溶剤に、高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌分散し、その後孔径10μm、3μm、1μmのポリプロピレン製フィルター（それぞれPPE-10、PPE-03、PPE-01、いずれも富士写真フイルム（株）製）にてろ過して得られた分散液29gを添加、攪拌した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

【0041】（防眩層用塗布液Bの調製）フッ素系界面活性剤をシリコン系界面活性剤（シリコンX-22-945、信越化学（株）製）に置き換えた以外は防眩層用塗布液Aと同様にして、防眩層用塗布液Bを調製した。

【0042】（防眩層用塗布液Cの調製）フッ素系界面活性剤を全てメチルエチルケトンに置き換えた以外は防眩層用塗布液Aと同様にして、防眩層用塗布液Cを調製した。

【0043】（防眩層用塗布液Dの調製）フッ素系界面活性剤の添加量を3.72gとし、メチルエチルケトン／シクロヘキサノン（54質量%／46質量%）の混合溶剤を49gに置き換えた以外は防眩層用塗布液Aと同様にして、防眩層用塗布液Dを調製した。

【0044】（防眩層用塗布液Eの調製）ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）75g、粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液（デソライトZ-7041、JSR（株）製）240gを、52gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン（54質量%／46質量%）の混合溶剤に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバファインケミカルズ（株）製）10gを加え、攪拌溶解した後に、20質量パーセントの含フッ素オリゴマーのメチルエチルケトン溶液からなるフッ素系界面活性剤（メガファックF-176PF、大日本インキ（株）製）0.93gを添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.65であった。さらにこの溶液に、個数平均粒径2.0μm、屈折率1.61の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200HS、綜研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン（54質量%／46質量%）の混合溶剤に高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌分散し、孔径10μm、3μm、1μmのポリプロピレン製フィルター（それぞれPPE-10、PPE-03、PPE-01、いずれも富士写真フイルム（株）製）にてろ過して得られた分散液29gを添加、攪拌した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液Eを調製した。

【0045】（防眩層用塗布液Fの調製）フッ素系界面活性剤を全てメチルエチルケトンに置き換えた以外は防眩層用塗布液Eと同様にして防眩層用塗布液Fを調製した。

【0046】（防眩層用塗布液Gの調製）個数平均粒径1.3μm、屈折率1.61の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-130H、綜研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン（54質量%／46質量%）の混合溶剤に高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌分散して得られた分散液15gをメチルエチルケトン／シクロヘキサノン（54質量%／46質量%）の混合溶剤から置き換えた以外は防眩層用塗布液Fと同様にして、防眩層用塗布液Gを調製した。

【0047】（ハードコート層用塗布液の調製）紫外線硬化性ハードコート組成物（デソライトZ-7526、72質量%、JSR（株）製）250gを62gのメチルエチルケトンと88gのシクロヘキサノンの混合物に溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化し

て得られた塗膜の屈折率は1.50であった。さらにこの溶液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-30)でろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0048】(低屈折率層用塗布液Aの調製) 屈折率1.42であり、熱架橋性含フッ素ポリマーの6質量パーセントのメチルエチルケトン溶液(JN-7228、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8g、およびメチルエチルケトン(1気圧における沸点=79.6℃)100gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0049】(低屈折率層用塗布液Bの調製) 屈折率1.42であり、熱架橋性含フッ素ポリマーの6質量パーセントのメチルエチルケトン溶液(JN-7228、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8g、メチルエチルケトン94g、およびシクロヘキサノン6gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

【0050】(低屈折率層用塗布液Cの調製) 屈折率1.41であり、熱架橋性含フッ素ポリマー6質量パーセントをメチルイソブチルケトン70%を含有する溶媒に溶解した溶液(JN-7219、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8g、およびメチルイソブチルケトン(1気圧における沸点=115.9℃)100gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、低屈折率層用塗布液Cを調製した。

【0051】〔実施例1〕特開平11-254594号公報に従って、3層共流延ダイを用い、ドープBの両側にドープAを共流延するように配置して金属ドラム上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜をドラムから剥ぎ取り、乾燥して、ドラム面側から10 $\mu$ m、60 $\mu$ m、10 $\mu$ mの3層共流延トリアセチルセルロースフィルムを作成した。このフィルムには、各層間に明確な界面は形成されていなかった。上記のトリアセチルセルロースフィルムに、上記のハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Aをバーコーターを用い

て塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$ mの防眩層を形成した。このようにして形成した防眩層の表面エネルギーを、純水およびジヨードメタンの接触角を測定してOwensの表面エネルギーの式に代入して算出し、防眩層表面の炭素原子に対するフッ素原子の比を示すF/Cを、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピーク面積を炭素原子由来のピーク面積で割った値として算出したところ、それぞれ31mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.28であった。その上に、上記低屈折率層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で8分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$ mの低屈折率層を形成した。

【0052】〔実施例2〕厚み80 $\mu$ mの単層ドラム流延トリアセチルセルロースフィルム(TD80U、富士写真フイルム(株)製)上に、実施例1と同様にしてハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Bを実施例1と同様にして塗布、紫外線硬化して厚さ約1.5 $\mu$ mの防眩層を形成した。表面エネルギーおよびS/Cを測定したところ、それぞれ29mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.12であった。その上に、上記低屈折率層用塗布液Bを実施例1と同様にして塗布、熱架橋して、厚さ0.096 $\mu$ mの低屈折率層を形成した。

【0053】〔実施例3〕特開平7-110555号公報に従い、上記トリアセチルセルロースドープCを単層ドラム流延し、厚み80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムを作成して透明支持体として用いた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作成した。表面エネルギーおよびF/Cを測定したところ、実施例1と同じく、31mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.28であった。

【0054】〔実施例4〕特開平7-110555号公報に従い、上記トリアセチルセルロースドープDを単層ドラム流延し、厚み80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムを作成して透明支持体として用いた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作成した。表面エネルギーおよびF/Cを測定したところ、実施例1と同じく、31mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.28であった。

【0055】〔実施例5〕上記防眩層用塗布液Aを防眩性塗布液Cに置き換えた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作成した。防眩層の表面エネルギーおよびF/Cを測定したところ、それぞれ43mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.007であった。

【0056】〔実施例6〕上記防眩層用塗布液Aを防眩性塗布液Eに置き換えた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作成した。防眩層の表面エネルギーおよびF/Cを測定したところ、それぞれ31mN $\cdot$ m<sup>-1</sup>、0.28であった。

【0057】〔実施例7〕上記防眩層用塗布液Aを防眩層用塗布液Fに置き換えた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作製した。防眩層の表面エネ

ルギーおよびF/Cを測定したところ、それぞれ43 mN・m<sup>-1</sup>、0.007であった。

【0058】〔実施例8〕上記防眩層用塗布液Aを防眩層用塗布液Gに置き換えた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止フィルムを作製した。防眩層の表面エネルギーおよびF/Cを測定したところ、それぞれ43 mN・m<sup>-1</sup>、0.007であった。

【0059】〔比較例1〕防眩層用塗布液Dを用いた以外は実施例1と同様にしてハードコート層、防眩層、低屈折率層を形成し、防眩性反射防止フィルムを作成した。防眩層の表面エネルギーおよびF/Cは、22 mN・m<sup>-1</sup>、0.53であった。

【0060】〔比較例2〕防眩層用塗布液Dおよび低屈折率層用塗布液Cを用いた以外は実施例1と同様にしてハードコート層、防眩層、低屈折率層を形成し、防眩性反射防止フィルムを作成した。防眩層の表面エネルギーおよびF/Cは、22 mN・m<sup>-1</sup>、0.53であった。

【0061】（防眩性反射防止膜の評価）得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示した。

#### （1）鏡面反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450～650 nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

#### （2）積分反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターILV-471を装着して、380～780 nmの波長領域において、出射角-5度に標準白色板を装着した状態で入射角5°におけるあらゆる出射角での反射率の積分値（積分反射率と称する）を測定し、450～650 nmの平均反射率を算出した。

#### （3）ヘイズ値

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。内部ヘイズは、防眩層までを形成したフィルムに、該防眩層に含まれるバインダ成分のみをオーバーコートして、表面粗さRaが0.01未満になったものについて測定されたヘイズ値である。外部ヘイズは、低屈折率層までを形成したフィルムのヘイズ値から、前記内部ヘイズ値を引いて算出した。

#### （4）防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯（8000 cd/m<sup>2</sup>）を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない	: ◎
蛍光灯の輪郭がわずかにわかる	: ○
蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる	: △
蛍光灯がほとんどぼけない	: ×

#### （5）ギラツキ

解像度110 p p i のLCDパネルを有するメビウスPC-PJ2-X4（シャープ（株）製）のLCD表面に実装し、緑色のベタ表示におけるギラツキの程度を以下の基準で目視評価した。

ギラツキが全くわからない	: ◎
ギラツキが極わずかにわかる	: ○
ギラツキがわずかにわかる	: △
ギラツキがわかる	: ×

#### （6）耐傷性

#0000のスチールウールにより、加重200 gにて10往復擦り、傷のつき方を以下の基準で評価した。

傷が全くつかない	: ◎
傷がわずかにつくが、目立たない	: ○
傷がつくが、低屈折率層が残る	: △
全幅に傷がつく	: ×

#### 【0062】

#### 【表1】

		鏡面反射 率 (%)	積分反射 率 (%)	ヘイズ値 (%) 内部/外部	防眩性	ギラツキ	耐傷性
実 施 例	1	1.0	1.8	0.1/15	○	△	○
	2	1.0	1.9	0.1/15	○	△	○
	3	1.0	1.8	0.1/15	○	△	○
	4	1.1	1.8	0.1/15	○	△	○
	5	0.9	1.7	0.1/15	○	△	○
	6	0.9	1.7	5/17	○	○	○
	7	0.8	1.7	5/15	○	○	○
	8	0.8	1.7	41/15	◎	◎	○
比 較	1	1.4	2.6	0.1/15	○	△	○
	2	1.6	2.8	0.1/15	○	×	×

【0063】表1に示された実施例および比較例の結果から以下のことが明かである。特に、実施例6～8では110ppiのLCDに実装してもギラツキは見られず、反射率、防眩性のバランスも良好であり、非常に表示品位の高いものであった。また、実施例8の防眩性反射防止フィルムを透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の外面の保護フィルムに用い、同偏光板の液晶セル側およびバックライト側の液晶セル側に、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルムワイドビューフィルム(WV-12A、富士写真フィルム(株)製)を用いて液晶セルを作成したところ、ギラツキが見られず、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れた液晶表示装置が得られた。比較例1は、防眩層の表面エネルギーが低いために、低屈折率層塗布後の反射率性能が著しく悪化し、製品として満足できるものではなかった。比較例2は、防眩層の表面エネルギーが低いので、反射率性能のさらなる悪化、110ppiのLCDに実装した時のギラツキの悪化、スチールウール擦りによる

耐傷性が悪化した。さらに、低屈折率層の溶剤の乾燥速度が遅いため、目視可能な程の微小な低屈折率層の膜厚ムラが発生し、表示品位が著しく劣っていた。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明の防眩性反射防止フィルムは、画像表示装置、特に高精細液晶表示装置に搭載したときのぎらつき防止性能と、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能とを同時に満足し、しかもオールウェット塗布方式により低コストで得られる。また、本発明の画像表示装置、特に液晶表示装置は、コントラスト、視認性および画像の鮮明性等に優れる。

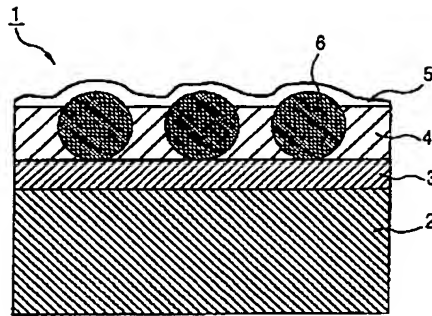
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の防眩性反射防止フィルムの一態様を示す断面模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 本発明の防眩性反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースからなる透明支持体
- 3 ハードコート層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層
- 6 樹脂粒子

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 9 F 9/00	3 1 3 5 G 4 3 5
G 0 9 F 9/00	3 1 3	G 0 2 B 1/10	A

F ターム (参考)

2H042 BA02 BA12 BA20  
 2H049 BA02 BA42 BB03 BB33 BB43  
 BB65 BC22  
 2K009 AA04 AA12 AA15 BB28 CC03  
 CC09 CC24 CC26 DD02  
 4D075 AE03 CA02 CA34 CB02 CB03  
 CB06 DA04 DB33 DC24 EA07  
 EA19 EA21 EA33 EB13 EB14  
 EB15 EB16 EB22 EB24 EB33  
 EB42 EB56 EC02 EC30 EC35  
 EC51 EC60  
 4F100 AA17C AA17E AA19C AA19E  
 AA21C AA21E AA25C AA25E  
 AA27C AA27E AA28C AA28E  
 AA29C AA29E AH05C AH05E  
 AH06C AH06E AK01C AK01E  
 AK12C AK12E AK17B AK17D  
 AK25C AK25E AR00A BA03  
 BA05 BA10A BA10C BA10E  
 CA18C CA18E CA23C CA23E  
 CC00B CC00D DE01C DE01E  
 EH46B EH46D JB13B JB13D  
 JB14B JB14D JN01A JN01C  
 JN01E JN18B JN18D JN30C  
 JN30E YY00C YY00E  
 5G435 AA01 AA02 AA08 AA11 AA17  
 BB12 CC09 GG43 HH01 HH03  
 HH18